

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520100153659

UDC_____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

乙醇水蒸气重整用 Yb_2O_3 修饰的新型
 Ni-ZrO_2 催化剂的研究

Novel Ni-ZrO_2 catalyst doped with Yb_2O_3
for ethanol steam reforming

侯 静

指导教师姓名: 张鸿斌 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 12 月

论文答辩日期: 2013 年 12 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2013 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

扩展式中文摘要

近年来,由可再生资源生产氢能源引起人们越来越多的关注。由于乙醇含氢量高、无毒、廉价、易储存、运输方便,并且可以通过生物质发酵循环再生,乙醇水蒸气重整(ESR; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$)成为最具吸引力的制氢方式之一。

催化剂在 ESR 中起到至关重要的作用,高效的 ESR 催化剂应该最大程度地提高氢气选择性,同时有效抑制积碳和 CO 的产生。应用于 ESR 最早的催化剂是贵金属催化剂,如 Rh(or Pt or Pd)/CeO₂-ZrO₂ 催化剂, Ni-Rh/CeO₂ 催化剂, Ir/CeO₂ 催化剂和 Pt/CeZrO₂ 催化剂,其中 Rh 基催化剂具有较高的反应活性,不易积碳,稳定性高,但是成本过高,不适用于实际生产。

非贵金属基催化剂的研究也取得初步进展, Co/CeO₂ 催化剂、Co/ZrO₂ 催化剂、Ni/ZrO₂ 催化剂、Ni/Y₂O₃ 催化剂和 Ni/Mg-Al 混合氧化物催化剂等均显示较好的催化性能。其中, Ni 基催化剂具有较好的应用前景,然而在高温操作条件下,高度分散的 Ni 颗粒容易发生聚集,活性表面变小,进一步导致催化剂活性下降和表面积碳。因此,提高催化剂的操作稳定性,尤其是热稳定性,成为 Ni 基催化剂开发中亟待解决的关键问题。

本文开展乙醇水蒸气重整制氢用高效新型 Ni-ZrO₂ 催化剂的研究,研发出一种 Yb₂O₃ 修饰的 Ni-ZrO₂ 催化剂,相比对应的未经 Yb₂O₃ 修饰的 Ni-ZrO₂ 催化剂,该催化剂显示出较高的乙醇水蒸气重整活性、操作稳定性和热稳定性。利用 TEM、XRD、H₂-TPR、XPS 和 H₂-TPD 等多种物理化学方法/技术对催化剂进行表征,讨论了 Yb₂O₃ 的促进作用本质,本研究取得了如下兼具理论意义和实用价值的进展:

1. 催化剂的制备和催化剂组成的优化

1.1 制备方法

一系列 Ni-ZrO₂ 催化剂和添加 Yb₂O₃ 的 Ni-ZrO₂ 催化剂都经由所谓“并流共

沉淀”法制备，催化剂前驱体经压片、破碎、过筛后取 20-40 目。

1.2 Ni/Zr 摩尔比的优化

不同 Ni/Zr 摩尔比 (i/I) 的一系列 $\text{Ni}_i\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂对 ESR 活性的调查结果显示， CO_2 、 CO 和 CH_4 是主要的含碳产物，极少量的乙醚可以忽略。在六种测试的催化剂中， $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂显示出最高的催化活性，在 0.5 MPa, 723 K, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 10/30/60$, $GHSV = 80,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的反应条件下， $X(\text{EtOH})$ 、 $S(\text{CO}_2)$ 、 $S(\text{CO})$ 和 $S(\text{CH}_4)$ 分别为 24.7%、75.4%、16.2%和 8.4%，相应地， $STY(\text{H}_2)$ 达到 $0.435 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。然而，在相同的反应条件下，Ni/Zr 摩尔比为 0.75、1.00、1.75、2.00 的催化剂上， $STY(\text{H}_2)$ 依次为 $0.351 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.397 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.419 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.399 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。结果还显示，随着 Ni/Zr 摩尔比的增加， $X(\text{EtOH})$ 有明显的提高，而当 Ni/Zr 摩尔比高于 1.25 后， CO 和 CO_2 的甲烷化反应明显增强，导致 $S(\text{CO}_2)$ 和 $S(\text{CO})$ 明显下降， $S(\text{CH}_4)$ 明显上升。因此，为了获得较高的 $X(\text{EtOH})$ 和 $STY(\text{H}_2)$ ，并且有效抑制副产物 (CO 和 CH_4) 的生成，以得到更加高效实用的乙醇水蒸气重整催化剂，我们选择 Ni/Zr 摩尔比为 1.25 作为最佳比例。

1.3 Yb/Zr 摩尔比的优化

适量 Yb_2O_3 的修饰可以显著提高 Ni-ZrO₂ 催化剂的活性和热稳定性，不同 Yb/Zr 摩尔比 (k/I) 的一系列 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_k$ 催化剂对 ESR 活性的调查结果显示，在五种测试的催化剂中， $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂显示出最高的催化活性，在上述反应条件下， $X(\text{EtOH})$ 、 $S(\text{CO}_2)$ 、 $S(\text{CO})$ 和 $S(\text{CH}_4)$ 分别为 24.7%、75.4%、16.2%和 8.4%，相应地， $STY(\text{H}_2)$ 达到 $0.435 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。然而，在相同的反应条件下，Yb/Zr 摩尔比为 0.6、0.7、0.9、1.0 的催化剂上， $X(\text{EtOH})$ 依次为 33.8%、26.8%、22.0%、19.5%， $S(\text{CO}_2)$ 依次为 65.2%、71.4%、74.9%、74.3%， $S(\text{CO})$ 依次为 11.4%、15.9%、17.5%、18.9%， $S(\text{CH}_4)$ 依次为 23.4%、12.7%、7.6%、6.8%， $STY(\text{H}_2)$ 依次为 $0.450 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.444 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.387 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.338 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

2. 反应操作条件的优化

2.1 还原温度的优化

还原温度高低对 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂的性能有显著影响, 实验结果显示, 在温度 623 K 经 H_2 还原的催化剂对 ESR 显示出最高的催化活性, 在上述反应条件下, $X(\text{EtOH})$ 、 $S(\text{CO}_2)$ 和 $STY(\text{H}_2)$ 分别达到 24.7%、75.4%和 $0.435 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; 而分别在温度 523 K、573 K、673 K 和 723 K, 经 H_2 还原的催化剂在相同反应条件下, 其 $X(\text{EtOH})$ 分别只为 15.1%、19.8%、23.9%和 22.2%, 相应的 $S(\text{CO}_2)$ 分别为 66.5%、70.1%、74.5%和 72.9%, $STY(\text{H}_2)$ 分别为 $0.301 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.398 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、 $0.426 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 $0.421 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

2.2 反应温度的优化

反应温度对 ESR 反应的转化率和 CO_2 选择性有显著影响, 实验结果显示, 在 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂上, 在 0.5 MPa, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 10/30/60$, $GHSV = 80,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的反应条件下, 随着反应温度从 623 K 逐步升高, $X(\text{EtOH})$ 和 $STY(\text{H}_2)$ 单调上升, 而 $S(\text{CO})$ 单调下降; $S(\text{CO}_2)$ 迅速上升并在 723 K 时达到最大, 而后下降; 相应的, $S(\text{CH}_4)$ 下降并在 723 K 时达到最小, 而后上升。为了获得较高的 $X(\text{EtOH})$ 、 $STY(\text{H}_2)$ 和 $S(\text{CO}_2)$, 并且有效抑制副产物 (CO 和 CH_4) 的生成, 723 K 被选作最适宜的反应操作温度。

2.3 原料气空速的优化

为找出具有较高反应度的工作条件, 遂考察不同原料气空速($GHSV$)条件下 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂上 ESR 的反应活性, 结果显示, 在 0.5 MPa, 723 K, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 10/30/60$ 的反应条件下, 随着 $GHSV$ 从 70,000 $\text{mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 逐步升高, $X(\text{EtOH})$ 单调下降; $STY(\text{H}_2)$ 迅速上升并在 $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 时达到最大, 而后缓慢下降。同时, $S(\text{CO})$ 缓慢下降, $S(\text{CO}_2)$ 和 $S(\text{CH}_4)$ 在 $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 时分别达到最大值和最小值。为了获得较高的 $X(\text{EtOH})$ 、 $STY(\text{H}_2)$ 和 $S(\text{CO}_2)$, 并且有效抑制副产物 (CO 和 CH_4) 的生

成, 90,000 mL_{STP}·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹ 被选作最适宜的原料气空速。

2.4 原料气组成的优化

为优化原料气的组成, 遂考察预混合 EtOH-H₂O (摩尔比 1:3) 原料气在 N₂-载原料气((EtOH-H₂O) + N₂)中的含量 (mol%) 对 ESR 反应活性的影响。结果显示, 在 0.5 MPa, 723 K, GHSV = 90,000 mL_{STP}·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹ 的反应条件下, 随着 mol% 从 30% 逐步升至 80%, X(EtOH)、S(CO)和 S(CH₄)均单调缓慢下降, S(CO₂)保持在 75%~78%, STY(H₂)逐步上升并在 mol% = 50% 时达到最大。为兼获高的 STY(H₂)和低的原料乙醇消耗, 原料气组成以 EtOH/H₂O/N₂ = 12.5/37.5/50 (mol./mol./mol.) 为佳。

3. Yb₂O₃ 促进的 Ni-ZrO₂ 催化剂对 ESR 的催化性能

3.1 Yb₂O₃ 促进的 Ni-ZrO₂ 催化剂的催化性能

Ni_{1.25}Zr₁Yb_{0.8} 催化剂对 ESR 催化性能的评价在上述优化的反应条件 (0.5 MPa, 723 K, GHSV = 90,000 mL_{STP}·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹, n(CH₃CH₂OH)/n(H₂O)/n(N₂) = 12.5/37.5/50) 下进行, 反应 120 h 时, X(EtOH)为 18.2%, 相应的 STY(H₂)为 0.396 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹。这个 STY(H₂)值是不含 Yb₂O₃ 的非促进的原基质 Ni_{1.25}Zr₁ 催化剂的相应值 (0.247 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹) 的 1.6 倍。

3.2 Yb₂O₃ 促进的 Ni-ZrO₂ 催化剂的操作稳定性

在上述优化的反应条件下, 240 h 操作稳定性试验结果显示, 在 Ni_{1.25}Zr₁Yb_{0.8} 催化剂上, 在整个反应过程中, X(EtOH)、S(CO₂)和 STY(H₂)均能保持稳定, 相反地, 在不含 Yb₂O₃ 的非促进的原基质 Ni_{1.25}Zr₁ 催化剂上, X(EtOH)、S(CO₂)和 STY(H₂)均缓慢下降, 反应 240 h 后, 分别从反应 20 h 时的 17%、77% 和 0.330 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹ 降至 7%、65.1% 和 0.204 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹。

3.3 Yb₂O₃ 促进的 Ni-ZrO₂ 催化剂的热稳定性

所研发的 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂用于 ESR 反应的热稳定性在 0.5 MPa, $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 12.5/37.5/50$, 723 K ~ 973 K 的反应条件下进行, 并与 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂比较。180 h 的耐热试验中, 连续在 723 K、823 K、873 K、923 K 和 973 K 每个温度点保持 24 h 再降回 723 K 后的催化剂活性测试结果表明, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂上 ESR 反应的转化率 ($X(\text{EtOH})$) 一直保持在 19% 以上, 没有观察到失活的现象。相反地, 在 823 K 经过 24 h 热处理操作后, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂上 $X(\text{EtOH})$ 降至 4.4%。这种转化率的突然下降暗示着催化剂烧结失活。

3.4 表观活化能

ESR 反应的表观活化能 (E_a) 的测试结果显示, 在 0.5 MPa, $GHSV = 105,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 12.5/37.5/50$, 673 K ~ 773 K 的反应条件下, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 和 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 两种催化剂上所观测 E_a 值分别为 $74.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $71.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 彼此相当接近, 表明适当添加 Yb_2O_3 于 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 基质催化剂中并不引起 ESR 反应的表观活化能发生明显变化, 暗示 Yb_2O_3 的参与并不导致 ESR 反应主要途径的速率决定步骤有所改变。

4. 催化剂的表征

4.1 SEM/EDX 和 TEM 观测

从 SEM 图像可以看出, 在 0.5 MPa, 723 K, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 12.5/37.5/50$, $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$ 的反应条件下反应 240 h 后的准工作状态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 和 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂显示的差异。在 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂上, $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y$ 纳米颗粒保持相同的形状和颗粒大小, 并且均匀分散于 $(\text{Zr-Yb})\text{O}_z$ 复合载体上。由于在 SEM 图中很难将 $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y$ 纳米颗粒和 $(\text{Zr-Yb})\text{O}_z$ 复合载体区别开来, 所以我们将 $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y/(\text{Zr-Yb})\text{O}_z$ 作为一个复合整体对待。经估算, 在 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂中, $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y/(\text{Zr-Yb})\text{O}_z$ 的颗粒大小约为 15~30 nm。相反地, 在 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂中, $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y/\text{ZrO}_2$ 的颗粒大小约为 60~100 nm, 同时, 催化剂表面生成了大量的碳纳米管 (CNTs) 或碳纳米纤维 (CNFs)。以上研究结果

与两种工作态催化剂表面金属镍的表面积以及两种催化剂上乙醇水蒸气重整的反应活性研究结果一致。

EDX 测试结果显示, 准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 和 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂表面元素组成及其含量分别为 $\text{Ni/Zr/Yb/O/C} = 8.0/6.6/6.2/20.6/58.6(\text{mol}\%)$ 和 $\text{Ni/Zr/O/C} = 0.6/0.4/6.7/92.3(\text{mol}\%)$ 。进一步印证了 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂表面大量积碳以致形成碳纳米管 (CNTs) 或碳纳米纤维 (CNFs) 的研究结果。

TEM 研究结果显示, 在 0.5 Mpa, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 12.5/37.5/50$, $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的反应条件下, 经过 973 K 下 24 h 耐热测试后, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂表面 $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y/(\text{Zr-Yb})\text{O}_z$ 纳米颗粒仍然大小形状均匀, 然而, 在 823 K 下经过同样耐热测试后的 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂表面, $\text{Ni}_x^0\text{-NiO}_y/\text{ZrO}_2$ 纳米颗粒出现了明显的聚集, 说明 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂的耐热性明显差于 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂, 这与之前的热稳定性测试结果一致。

4.2 H_2 -TPR 测试

H_2 -TPR 测试结果显示, 加入适量 Yb_2O_3 后, 催化剂的主还原峰由 750 K 移至 716 K, 同时, 在低温区 623 K 出现一个新的副还原峰, 两种催化剂在 573 K~923 K 温度范围内的比耗氢量 (即单位质量 Ni 被还原的耗氢量) 的相对比例为 $S_{(a)}/S_{(b)} = 100/70$ 。这意味着, 两种催化剂的可还原性顺序为 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8} > \text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 。在催化剂还原过程中, 较低的还原温度有利于抑制 Ni_x^0 微晶的聚集, 有利于增加 Ni^0 的活性表面, 从而提高催化剂的活性。

4.3 XRD 分析

观测结果显示, 在 0.5 Mpa, 723 K, $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{N}_2) = 12.5/37.5/50$, $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 的反应条件下反应 240 h 后, 两种准工作态催化剂除了在 $2\theta = 44.5^\circ$ 和 51.8° 均出现金属 Ni 颗粒的特征衍射峰外, 无论是峰形还是峰的位置都有很大不同。根据文献, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂在 $2\theta = 29.9^\circ$, 34.6° , 49.9° 和 9.3° 的特征衍射峰可归属于立方相的 Yb^{3+} 修饰 ZrO_2 ($c\text{-(Zr-Yb)O}_z$)。对于 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂, 在 $2\theta = 30.1^\circ$, 34.8° , 35.2° , 50.1° 和 60.0° 的特征衍射峰归属为四方 ZrO_2 晶相 ($t\text{-ZrO}_2$), 在 $2\theta = 28.2^\circ$ 和 31.5° 的特征衍

射峰归属为单斜 ZrO_2 晶相 ($m\text{-ZrO}_2$)。

在准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂中, Ni_x^0 和 $c\text{-(Zr-Yb)}\text{O}_z$ 的平均粒径分别为 4.5 nm 和 4.8 nm, 而在准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂中, Ni_x^0 , $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 的平均粒径分别为 15.6 nm, 12.6 nm 和 14.6 nm, 并且, 随着反应的进行, 一部分 $t\text{-ZrO}_2$ 会转变为更为稳定的 $m\text{-ZrO}_2$ 。粒径计算结果与两种催化剂金属镍表面积、分散度测试和操作稳定性测试结果一致。

由于 Yb^{3+} 的离子半径 (0.087 nm) 与 Zr^{4+} 的离子半径 (0.079 nm) 非常接近, Yb^{3+} 离子可以大量溶于 ZrO_2 载体中, 从而形成具有立方氧化锆结构的 Yb-Zr 复合氧化物 ($c\text{-(Zr-Yb)}\text{O}_z$)。在乙醇水蒸气重整反应过程中, Yb^{3+} 离子的存在有效抑制了 $c\text{-ZrO}_2$ 向热力学更加稳定的 $m\text{-ZrO}_2$ 的转变, 从而有效抑制了相应催化剂的烧结。

4.4 XPS 分析

准工作态催化剂的 XPS 谱图结果显示, 加入 Yb^{3+} 后, 准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂的 $\text{Zr}(3d)\text{-XPS}$ 谱的位置和形状保持不变, 而 $\text{Ni}(2p)\text{-XPS}$ 谱的形状发生变化。在准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂表面, 观测到的 Ni 物种存在形态主要是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [$\text{Ni}(2p_{3/2}) = 855.7 \text{ eV (B.E.)}$] (50.8 mol%), 其次是 Ni_2O_3 [$\text{Ni}(2p_{3/2}) = 857.3 \text{ eV (B.E.)}$] (34.5 mol%), Ni^0 [$\text{Ni}(2p_{3/2}) = 852.8 \text{ eV (B.E.)}$] (8.3 mol%) 和 NiO [$\text{Ni}(2p_{3/2}) = 853.8 \text{ eV (B.E.)}$] (6.5 mol%) 含量很少。而在 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$ 催化剂的准工作态表面, 最主要的 Ni 物种是 Ni^0 (44.2 mol%), 其次是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (30.7 mol%), 而 Ni_2O_3 (15.0 mol%) 和 NiO (10.1 mol%) 含量很少。

在准工作态 $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催化剂表面, Ni 组分主要以 $\text{Ni}_x^0\text{-Ni}^{n+}$ ($n = 2 \text{ or } 3$) 的形式存在, 这很可能是由于催化剂表面高度分散的 Ni 纳米颗粒与 $c\text{-(Zr-Yb)}\text{O}_z$ 晶型载体强烈的相互作用造成的。 Ni^{n+} 与表面 O^{2-} 紧密结合, 从而使 $\text{Ni}_x^0\text{-Ni}^{n+}$ 纳米簇稳定存在于催化剂表面, 避免了移动和聚集, 保持表面金属镍的高度分散, 有效抑制了表面积碳, 从而明显提高了催化剂的热稳定性和操作稳定性。

4.5 H_2 -TPD 测试

预还原态催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPD}$ 测试结果表明, 经 Yb^{3+} 修饰后, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ 催

化剂对 H_2 的吸附能力提高, 在 593 K~923 K 的 ESR 反应温度区间内, 两种催化剂 H_2 -TPD 脱附曲线相对面积比为: $S_{(a)}/S_{(b)} = 100/60$ 。这暗示着两种催化剂工作态表面的氢吸附位多少顺序为: $Ni_{1.25}Zr_1Yb_{0.8} > Ni_{1.25}Zr_1$, 这与两种催化剂上乙醇水蒸气重整反应活性的研究结果一致。在 Ni-ZrO₂ 基催化剂上乙醇水蒸气重整反应过程中, C₂H₅OH 和 CH₃CHO, CH₃COCH₃ 等中间产物脱氢产生的原子态氢可以原位转移至工作态催化剂表面的氢吸附位, 然后结合生成分子态氢并脱附, 从而提高乙醇水蒸气重整反应过程中一系列表面脱氢反应的反应速率。

5. 结论

- I 研发出乙醇水蒸气重整用的一种 Yb₂O₃ 修饰的高效 Ni-ZrO₂ 催化剂;
- I 在 Yb₂O₃ 修饰的 Ni-ZrO₂ 催化剂中, Yb³⁺使得 $c-(Zr-Yb)O_z$ 可以稳定存在。溶解适量 Yb³⁺离子于 ZrO₂ 载体中, 形成了具有立方氧化锆结构的 Yb-Zr 复合氧化物 ($c-(Zr-Yb)O_z$), 有效抑制了反应过程中 $c-ZrO_2$ 向热力学更加稳定的 $m-ZrO_2$ 的转变, 从而避免了催化剂的烧结;
- I 在 Ni-ZrO₂ 催化剂中加入适量的 Yb₂O₃ 明显改变了准工作态催化剂表面 Ni 物种的价态和微环境, 有效抑制了表面 $Ni_x^0-Ni^{n+}$ 活性组分的聚集, 使得 Ni 物种保持高度分散, 并使表面积碳得到有效抑制。

关键词: Yb₂O₃ 修饰的 Ni-ZrO₂ 催化剂; 乙醇水蒸气重整; 氢气生产

Extended Abstract

Steam-reforming of ethanol or bio-ethanol for hydrogen production using renewable resources has been gaining more and more attention in recent years. Steam reforming of ethanol (ESR; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) is one of the most attractive routes among the existing processes for hydrogen production because of ethanol's relatively high hydrogen content, non-toxicity, and safety in storage and handling. More importantly, ethanol can be produced renewably by fermentation of biomass sources.

In ESR reaction, catalysts play a crucial role. Active catalysts should maximize hydrogen selectivity and inhibit coke formation as well as CO production. Various noble metal-supported catalysts were extensively studied for the ESR to produce hydrogen, such as Rh (or Pt or Pd)/ CeO_2 - ZrO_2 catalysts, Ni-Rh/ CeO_2 catalyst, Ir/ CeO_2 catalyst and Pt/ CeZrO_2 catalyst. Among the noble metals, the Rh catalyst exhibited a high activity for the ESR, less carbon deposition and high durability during the reaction. In practice, however, there is concern of widely use of Rh catalysts due to the very high cost of Rh metal.

Development of non-noble metal-based catalysts practically viable for ESR has been the other focus of R&D efforts. The most interesting results have been obtained with Co/ ZrO_2 catalyst, Co/ CeO_2 catalyst, Ni/ Y_2O_3 and Ni/ ZrO_2 catalyst, and Ni/Mg-Al mixed oxide catalyst. The Ni-based catalysts seem very promising, yet some drawbacks remain unsolved due to sintering and coking. Highly dispersed Ni particles tend to agglomerate during high temperature operations and in the presence of water vapor. The loss of exposed active phase influences catalyst activity, selectivity and coke formation, due to the easier formation of carbon filaments over larger Ni particles. The operation stability, especially heat-resistance, of the catalyst is thus critical in determining the catalytic performance.

In this work, we report the design and development of a new type of highly efficient Ni- ZrO_2 catalysts doped with Yb_2O_3 for the ESR reaction. The catalysts

displayed high activity and operation stability, as well as fine heat-resistance. The catalysts were characterized by means of TEM, XRD, XPS, H₂-TPR and H₂-TPD, and the nature of the promoter action by Yb₂O₃ was discussed. The progress obtained in the present work was briefly described as follows.

1. Preparation of catalyst and optimization of catalyst composition

1.1 Preparation of catalyst

A series of Ni-ZrO₂ catalysts doped with Yb₂O₃, denoted as Ni_iZr_jYb_k, were prepared by a co-precipitation method. All samples of catalyst precursor were pressed, crushed, and sieved to a size of 20-40 mesh for the activity evaluation.

1.2 Optimization of Ni/Zr molar ratio

The reactivity of ESR over a series of Ni_iZr₁Yb_{0.8} catalysts with varying Ni/Zr molar ratio (*i/l*) was first investigated. The results showed that CO₂, CO and CH₄ were the main carbon-containing products observed, with the yield of ethyl ether at a negligible level. Among the six tested catalysts of Ni_iZr₁Yb_{0.8}, the catalyst with *i/l* = 1.25 (i.e., Ni_{1.25}Zr₁Yb_{0.8}) showed the highest activity of catalyzing ESR for hydrogen production. Over this catalyst under the reaction conditions of 0.5 MPa, 723 K, feed-gas composition of C₂H₅OH/H₂O/N₂ = 10/30/60 (molar ratio) and *GHSV* = 80,000 mL_{STP}·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹, *X*(EtOH), *S*(CO₂), *S*(CO) and *S*(CH₄) reached 24.7%, 75.4%, 16.2% and 8.4%, respectively, with the corresponding *STY*(H₂) being 0.435 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹; while *STY*(H₂) of the other five catalysts with *i/l* = 0.75, 1.00, 1.50, 1.75, 2.00 was 0.351, 0.397, 0.435, 0.419, 0.399 mol·h⁻¹·g_{-cat}⁻¹, successively, under the same reaction conditions. The results displayed also that the *X*(EtOH) increased to a certain extent with increasing Ni/Zr molar ratio, but the Ni/Zr molar ratio higher than 1.25 led to the side-reaction of methanation of CO₂ and CO to be enhanced, with the result in increasing *S*(CH₄) and decreasing *S*(CO₂) and *S*(CO) correspondingly. In order to simultaneously achieve high *S*(CO₂) and low *S*(CH₄) and *S*(CO), in addition

to $X(\text{EtOH})$ and $STY(\text{H}_2)$ as high as possible, the Ni/Zr molar ratio of 1.25/1 was chosen to be the optimal one.

1.3 Optimization of Yb/Zr molar ratio

We observe that doping an appropriate amount of Yb_2O_3 into the Ni-ZrO₂ based catalysts can significantly improve their activity and thermal stability for ESR. The activity of the five $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_k$ catalysts with varying Yb/Zr molar ratio (k/I) was evaluated. The results showed that the catalyst with $k/I = 0.8$ (i.e., $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$) displayed the best activity and operating stability. Over this catalyst under the aforementioned reaction conditions, $X(\text{EtOH})$, $S(\text{CO}_2)$, $S(\text{CO})$ and $S(\text{CH}_4)$ reached 24.7%, 75.4%, 16.2% and 8.4%, respectively, with the corresponding $STY(\text{H}_2)$ being $0.435 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$. $X(\text{EtOH})$ of the other four catalysts with $k/I = 0.6, 0.7, 0.9, 1.0$ was 33.8%, 26.8%, 22.0%, 19.5%, successively, with $S(\text{CO}_2)$ being 65.2%, 71.4%, 74.9%, 74.3%, $S(\text{CO})$ being 11.4%, 15.9%, 17.5%, 18.9%, $S(\text{CH}_4)$ being 23.4%, 12.7%, 7.6%, 6.8%, and $STY(\text{H}_2)$ being 0.450, 0.444, 0.387, 0.338 $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, successively, under the same reaction conditions.

2. Optimization of the reaction operation conditions

2.1 Optimization of reduction temperature

The reduction temperature for the precursor of the $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ catalyst has a marked effect on its performance of catalyzing ESR. The test results showed that the catalyst reduced by H_2 at 623 K displayed the highest activity for ESR, with $X(\text{EtOH})$, $S(\text{CO}_2)$ and $STY(\text{H}_2)$ reaching 24.7%, 75.4% and $0.435 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, respectively, under the aforementioned reaction conditions. $X(\text{EtOH})$ of the other four catalysts reduced by H_2 at 523K, 573 K, 673 K and 723 K, respectively, was 15.1%, 19.8%, 23.9% and 22.2%, with the corresponding $S(\text{CO}_2)$ being 66.5%, 70.1%, 74.5% and 72.9%, and $STY(\text{H}_2)$ being 0.301, 0.398, 0.426 and 0.421 $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, successively, under the same reaction conditions.

2.2 Optimization of reaction temperature

Reaction temperature has a pronounced effect on the conversion of ESR and the selectivity of CO₂ formation. Experimental results on the catalyst of Ni_{1.25}Zr₁Yb_{0.8} showed that, under the reaction conditions of 0.5 MPa, feed-gas composition of C₂H₅OH/H₂O/N₂ = 10/30/60 (molar ratio) and $GHSV = 80,000 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, with the reaction temperature rising progressively from 623 K, $X(\text{EtOH})$ and $STY(\text{H}_2)$ increased monotonously, while $S(\text{CO})$ descended monotonously. $S(\text{CO}_2)$ ascended quickly before reaching a maximum at 723 K, and then descended, while the corresponding $S(\text{CH}_4)$ descended before reaching a minimum at 723 K, and then ascended. In order to simultaneously achieve high $S(\text{CO}_2)$ and low $S(\text{CH}_4)$ and $S(\text{CO})$, in addition to $X(\text{EtOH})$ and $STY(\text{H}_2)$ as high as possible, 723 K was taken as the optimal operating temperature.

2.3 Optimization of feed-gas GHSV

In order to find out the working conditions with great extent of reaction, the reactivity of ESR over the Ni_{1.25}Zr₁Yb_{0.8} catalyst was tested under a series of reaction conditions with varying $GHSV$ of the feed-gas. The results showed that, under the reaction conditions of 0.5 MPa, 723 K and feed-gas composition of C₂H₅OH/H₂O/N₂ = 10/30/60 (molar ratio), with $GHSV$ of the feed-gas rising progressively from 70,000 $\text{mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, $X(\text{EtOH})$ decreased monotonously and $STY(\text{H}_2)$ ascended quickly before reaching a maximum at $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, and then slowly descended. Meanwhile, $S(\text{CO})$ slowly descended monotonously, while $S(\text{CO}_2)$ and $S(\text{CH}_4)$ reached a maximum and a minimum, respectively, at $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$. In order to simultaneously achieve high $STY(\text{H}_2)$ and $S(\text{CO}_2)$ and low $S(\text{CH}_4)$ and $S(\text{CO})$, in addition to $X(\text{EtOH})$ as high as possible, $GHSV$ of the feed-gas was set at 90,000 $\text{mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$.

2.4 Optimization of feed-gas composition

The ESR reactivity over the $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ catalyst with varying feed-gas compositions was evaluated. The results showed that, under the reaction conditions of 0.5 MPa, 723 K, and $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$, with *mol%* of the pre-mixed EtOH–H₂O (molar ratio of 1:3) in the feed-gas ((EtOH–H₂O) + N₂) rising progressively from 30% to 80%, $X(\text{EtOH})$, $S(\text{CO})$ and $S(\text{CH}_4)$ slowly descended monotonously. Meanwhile, $S(\text{CO}_2)$ maintained at a high level of 75%~78%, and $STY(\text{H}_2)$ descended progressively after reaching a maximum at *mol%* = 50%. In order to achieve both high $STY(\text{H}_2)$ and low consumption of raw-material ethanol, $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 12.5/37.5/50$ (*mol./mol./mol.*) was taken as the optimal composition of feed-gas.

3. Performance of the Yb₂O₃-doped Ni–ZrO₂ catalyst for ESR

3.1 Performance of $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ catalyst

The ESR reaction was conducted under the aforementioned optimized reaction conditions: 0.5 MPa, 723 K, feed-gas composition of $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 12.5/37.5/50$ (molar ratio), and $GHSV = 90,000 \text{ mL}_{\text{STP}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$. The results taken at 120 h after the reaction started showed that, over the $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ catalyst, $X(\text{EtOH})$ reached 18.2%, with the corresponding $STY(\text{H}_2)$ being $0.396 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$. This $STY(\text{H}_2)$ value was 1.6 times that ($0.247 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$) of the corresponding Yb-free counterpart, $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1$.

3.2 Operation stability of $\text{Ni}_{1.25}\text{Zr}_1\text{Yb}_{0.8}$ catalyst

Operation stability test lasting 240 h showed that, over the Yb-containing catalyst throughout the reaction, $X(\text{EtOH})$, $S(\text{CO}_2)$ and $STY(\text{H}_2)$ all maintained stable at the respective level. In contrast, over the Yb-free counterpart, $X(\text{EtOH})$, $S(\text{CO}_2)$ and $STY(\text{H}_2)$ all descended gradually, and fell to 7.0%, 65.1% and $0.204 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$ at 240 h after the reaction started from 17%, 77% and $0.330 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{-cat}}^{-1}$ at 20 h after the reaction started, respectively.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库